



MINISTERIO
DE INDUSTRIA, TURISMO
Y COMERCIO



Oficina Española
de Patentes y Marcas

CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 200101756, que tiene fecha de presentación en este Organismo el 17 de Junio de 2001.

Madrid, 30 de Junio de 2004

El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica.

P.D.

Mª DEL MAR BIARGE MARTÍNEZ

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

THIS PAGE BLANK (USPTO)



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

EXENTO DE PAGO DE TASAS

11/1993 de Reforma

NUMERO DE SOLICITUD

Universitaria)

P 00101756

Registre

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M.

Date

17 JUL. 2001

ENTRADA N

10040

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO O.E.P.M.

13:55h.

(3) LUGAR DE PRESENTACION CODIGO

VALENCIA

46

☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD

- (1)
- ☐ SOLICITUD DE ADICION
- ☐ SOLICITUD DIVISIONAL
- ☐ CAMBIO DE MODALIDAD
- ☐ TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA

(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN

MODALIDAD
NUMERO SOLICITUD
FECHA SOLICITUD

MODALIDAD
NUMERO SOLICITUD
FECHA SOLICITUD

(4) SOLICITANTES(S) APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

NOMBRE

DNI

(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE

DOMICILIO UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA

LOCALIDAD VALENCIA

PROVINCIA VALENCIA

PAIS RESIDENCIA ESPAÑA

NACIONALIDAD ESPAÑOLA

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Dpto. SECRETARIA GENERAL
REPROGRAFIA
Panamá, 1 - Madrid 28071

TELÉFONO

96 387 74 09

CODIGO POSTAL

46022

CODIGO PAIS

ES

CODIGO NACION

ES

(6) INVENTORES

☐ EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR

(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO

☒ EL SOLICITANTE NO EL INVENTOR O UNICO INVENTOR

☒ INVENC. LABORAL ☐ CONTRATO ☐ SUCESION

APELLIDOS

NOMBRE

NACIONALIDAD

COD. NACION

LOPEZ NIETO

JOSE MANUEL

ESPAÑOLA

ES

BOTELLA ASUNCIÓN

PABLO

ESPAÑOLA

ES

SOLSONA ESPRIU

BENJAMIN

ESPAÑOLA

ES

(9) TITULO DE LA INVENCION

UN CATALIZADOR PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA Y LA AMOXIDACIÓN DE ALCANOS Y/O ALQUENOS, PARTICULARMENTE EN PROCESOS DE OBTENCIÓN DE ÁCIDO ACRÍLICO, ACRILONITRILLO Y DERIVADOS DE LOS MISMOS

(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25.2 L.P.

☐ SI

☐ NO

(11) EXPOSICIONES OFICIALES

LUGAR

FECHA

(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD

PAIS DE ORIGEN

COD. PAIS

NUMERO

FECHA

(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P.

☐ SI

☐ NO

(14) REPRESENTANTE

APELLIDOS

NOMBRE

CODIGO

DOMICILIO

LOCALIDAD

PROVINCIA

COD. POSTAL

(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN

- ☒ DESCRIPCION. Nº DE PAGINAS.....
- ☒ REIVINDICACIONES. Nº DE PAGINAS.
- ☒ DIBUJOS. Nº DE PAGINAS.....
- ☒ RESUMEN
- ☐ DOCUMENTO DE PRIORIDAD
- ☐ TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD

- ☐ DOCUMENTO DE REPRESENTACION
- ☐ PRUEBAS
- ☒ JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS
- ☐ HOJA DE INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS
- ☐ OTROS

FIRMA DEL FUNCIONARIO

FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE

(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION

Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.

ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

UNE A-4 MOD. 31011



PATENTE

RESUMEN Y GRAFICO

NUMERO DE SOLICITUD

P200101756

FECHA DE PRESENTACION

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

UN CATALIZADOR PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA Y LA AMOXIDACIÓN DE ALCANOS Y/O ALQUENOS, PARTICULARMENTE EN PROCESOS DE OBTENCIÓN DE ÁCIDO ACRÍLICO, ACRILONITRILLO Y DERIVADOS DE LOS MISMOS

Un catalizador para la oxidación selectiva y la amoxidación de alcanos y/o alquenos, particularmente en procesos de obtención de ácido acrílico, acrilonitrilo y derivados de los mismos, que comprende al menos un óxido, preferentemente un óxido mixto calcinado, de Mo, Te, V, Cu y al menos otro componente A seleccionado entre Nb, Ta, Sn, Se, W, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, Sb, Bi, una tierra rara, alcalino o alcalinotérreo, presentando el catalizador, en forma calcinada, un difractograma de rayos X con cinco líneas de difracción intensas, típicamente las más intensas, correspondientes a ángulos 2θ de difracción de $22,1 \pm 0,4$; $27,1 \pm 0,4$; $28,1 \pm 0,4$; $36,0 \pm 0,4$ y $45,1 \pm 0,4$.

En una realización preferida, el catalizador tiene la fórmula empírica: $MoTe_hViCujAkO_x$ en la que h, i, j, k son valores comprendidos entre 0,001 y 4,0 y x depende del estado de oxidación o valencia de los elementos Mo, Te, V, Cu y A.

GRAFICO

VER INFORMACIONES



(31) NUMERO

(32) FECHA

(33) PAIS

A1

(12) PATENTE DE INVENCION

(21) NUMERO DE SOLICITUD

P200101756

(22) FECHA DE PRESENTACION

<p>(71) SOLICITANTE (S) UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS</p>			<p>NACIONALIDAD ESPAÑOLA</p>		
<p>DOMICILIO UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA s/n VALENCIA 46022 VALENCIA</p>					
<p>(72) INVENTOR (ES) LOPEZ NIETO JOSE MANUEL BOTELLA ASUNCIÓN PABLO SOLSONA ESPRIU BENJAMIN</p>					
<p>(73) TITULAR (ES)</p>					
<p>(11) N.º DE PUBLICACION</p>		<p>(45) FECHA DE PUBLICACION</p>		<p>(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p>	
<p>(51) Int. Cl. ⁷ B01J 23/887, 27/057, C07C 45/35, 51/215, 51/25, 57/04, 253/24, 255/08</p>					<p>GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)</p>
<p>(54) TITULO UN CATALIZADOR PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA Y LA AMOXIDACIÓN DE ALCANOS Y/O ALQUENOS, PARTICULARMENTE EN PROCESOS DE OBTENCIÓN DE ÁCIDO ACRÍLICO, ACRILONITRILLO Y DERIVADOS DE LOS MISMOS</p>					
<p>(57) RESUMEN UN CATALIZADOR PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA Y LA AMOXIDACIÓN DE ALCANOS Y/O ALQUENOS, PARTICULARMENTE EN PROCESOS DE OBTENCIÓN DE ÁCIDO ACRÍLICO, ACRILONITRILLO Y DERIVADOS DE LOS MISMOS</p> <p>Un catalizador para la oxidación selectiva y la amoxidación de alcanos y/o alquenos, particularmente en procesos de obtención de ácido acrílico, acrilonitrilo y derivados de los mismos, que comprende al menos un óxido, preferentemente un óxido mixto calcinado, de Mo, Te, V, Cu y al menos otro componente A seleccionado entre Nb, Ta, Sn, Se, W, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, Sb, Bi, una tierra rara, alcalino o alcalinotérreo, presentando el catalizador, en forma calcinada, un difractograma de rayos X con cinco líneas de difracción intensas, típicamente las más intensas, correspondientes a ángulos 2q de difracción de 22,1+0,4; 27,1+0,4; 28,1+0,4; 36,0+0,4 y 45,1+0,4.</p> <p>En una realización preferida, el catalizador tiene la fórmula empírica: MoTe_hViCujAkO_x en la que h, i, j, k son valores comprendidos entre 0,001 y 4,0 y x depende del estado de oxidación o valencia de los elementos Mo, Te, V, Cu y A.</p>					

**UN CATALIZADOR PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA Y LA
AMOXIDACIÓN DE ALCANOS Y/O ALQUENOS, PARTICULARMENTE EN
PROCESOS DE OBTENCIÓN DE ÁCIDO ACRÍLICO, ACRILONITRILLO Y
DERIVADOS DE LOS MISMOS**

5

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se engloba en el campo técnico de los catalizadores en petroquímica y en la oxidación selectiva y amoxidación de alcanos y alquenos. También pertenece al sector de los catalizadores para procesos de obtención de ácido acrílico, acrilonitrilo y derivados de los mismos.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCION

Los ácidos carboxílicos α,β -insaturados, tales como el ácido acrílico o el ácido metacrílico, son monómeros de interés industrial para la obtención de resinas sintéticas y plásticos. En general, estos ácidos se obtienen por oxidación directa de una olefina (propileno o isobutileno) con oxígeno (o aire) y altas temperaturas en presencia de un catalizador. También se pueden obtener a partir de los aldehídos α,β -insaturados (acroleína o metacroleína) por oxidación en fase gaseosa en presencia de un catalizador.

Por razones económicas, es de interés industrial sustituir olefinas por hidrocarburos saturados. Catalizadores basados en óxidos metálicos con molibdeno y/o vanadio para la oxidación de propano se describen en la patente estadounidense US-A-5198580, aunque los rendimientos a ácido acrílico que se consiguen con este tipo de catalizadores son bajos.

Los óxidos metálicos de Mo-V-Te-Nb resultan ser más efectivos para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico tal como se desprende de, por ejemplo, T. Ushikubo et al., US-A-5380933; EP-608838-B1, M. Lin, M.W. Linsen, EP-A-0962253; S. Komada, H. Hinago, M. Kaneta, M. Watanabe, EP-A- 0896809.

También se ha propuesto como sistema efectivo el sistema de óxidos metálicos basados en Mo-V-Te-Nb-X donde X puede ser otro elemento químico. Así, en la patente US-A-5380933 y en las solicitudes de patente relacionadas EP-A-0608838, WO-A-98/22421 y WO-A-99/3825, se propone un sistema catalítico caracterizado por su composición Mo-V-Te-X-O, donde X es Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B, In, Ce, y por su estructura cristalina definida por un difractograma de rayos X que presenta ángulos de difracción 2θ a 22.1, 28.2, 36.2, 45.2, 50.0. En la solicitud de patente europea EP-A-0962253 se propone el sistema AMNXO donde A= Mo, W, Fe, Nb, Ta, Zr; M= V, Ce, Cr; N= Te, Bi, Sb, Se; X= Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B, In, Ce)

Estos catalizadores son similares a otros propuestos para la obtención de acrilonitrilo por amoxidación de propano tales como los propuestos por T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo, T. Umezawa, K. Kiyono, I. Sawaki, (EP-A-0529853). Asimismo, tanto el tipo de elementos propuestos como la estructura cristalina del sistema catalítico son similares a los indicados anteriormente para la obtención de ácido acrílico.

Sin embargo el método de preparación y la composición de estos catalizadores convencionales, parecen tener una gran influencia sobre las propiedades catalíticas de estos materiales (M.M. Lin, Appl. Catal. A 207, 1, 2001; H. Watanabe, Y. Koyasu, Appl. Catal. A 1994-195, 479, 2000). En este sentido, la patente EP-A-0962253 se refiere a un método en la preparación de catalizadores de MoVTeNb diferente al propuesto en la patente US-A-5380933 y en las solicitudes de patente relacionadas EP-A-0608838, WO-A-98/22421 y WO-A-99/3825.

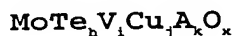
También los óxidos metálicos de Mo-V-Sb-A (donde A puede ser Nb, Ta, Sn, W, Ti, Ni, Fe, Cr ó Co) parecen ser

efectivos en la oxidación de propano a ácido acrílico (M. Takayashi, X. Tu, T. Hirose, M. Ishii, FR-A-2754817; US-A-5994580). En el caso de estos catalizadores se ha obtenido una selectividad a ácido acrílico del 72,6% para una conversión de propano del 35%.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un catalizador para la oxidación selectiva y la amoxidación de alcanos y/o alquenos, particularmente en procesos de obtención de ácido acrílico, acrilonitrilo y derivados de los mismos, cuyo catalizador, a parte de Mo, Te, V y al menos otro componente A seleccionado entre Nb, Ta, Sn, Se, W, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, Sb, Bi, una tierra rara, alcalino o alcalinotérreo, comprende además Cu, de tal forma que al menos Mo, Te, V y Cu están presentes en forma de al menos un óxido, preferentemente un óxido mixto calcinado, presentando el catalizador, en forma calcinada, un difractograma de rayos X con cinco líneas de difracción intensas, típicamente las más intensas, correspondientes a ángulos 2θ de difracción de $22,1 \pm 0,4$; $27,1 \pm 0,4$; $28,1 \pm 0,4$; $36,0 \pm 0,4$ y $45,1 \pm 0,4$.

En una realización preferida, el catalizador tiene la fórmula empírica:



en la que h, i, j, k son valores comprendidos entre 0,001 y 4,0 y x depende del estado de oxidación o valencia de los elementos Mo, Te, V, Cu y A, es decir, la cantidad x de oxígeno del catalizador puede depender de la composición y del método de activación. En esta realización, preferentemente

h e i están comprendidos entre 0,01 y 3, preferentemente entre 0,02 y 2,

la relación i/h está comprendida entre 0,3 y 10,

j está comprendido entre 0,001 y 2, preferentemente entre 0,001 y 0,5, y

k está comprendido entre 0,001 y 2.

Por otra parte, cuando en esta realización A es Nb o Ta, preferentemente

h e i están comprendidos entre 0,02 y 2,

5 la relación i/h está comprendida entre 0,3 y 10,

j está comprendido entre 0,001 y 1,5 y

k está comprendido entre 0,001 y 2.

Según la invención, el catalizador puede ser un óxido mixto soportado en un sólido, como por ejemplo sílice, alúmina, óxido de titanio y mezclas de los mismos, 10 pudiendo estar presente la sílice en una proporción de 20 a 70% en peso del peso total de catalizador. Por otra parte, el catalizador también puede estar en forma de un óxido mixto soportado en un carburo de silicio.

15 Típicamente, en su forma calcinada el catalizador según la invención presenta un difractograma de rayos X, cuyas cinco líneas de difracción más intensas, así como las correspondientes intensidades relativas al pico de mayor intensidad, son las que se muestran en la Tabla 1.

20

Tabla 1

	Angulo 2θ de	Espaciado medio	Intensidad
	difracción	(Å)	relativa
25	($\pm 0,4$)		
	22,1	4,02	100
	27,1	3,29	20-120
	28,1	3,17	20-120
	36,0	2,49	10-50
30	45,1	2,01	10-60

El catalizador de la presente invención puede usarse especialmente en

35 * procesos de oxidación selectiva de propano a

acroleína y/o ácido acrílico, en fase gaseosa, y en presencia de vapor de agua,

* procesos de obtención de ácido acrílico por reacción de propileno y oxígeno en fase gaseosa en presencia de agua,

* procesos de obtención de acrilonitrilo por reacción de propileno y/o propileno, y oxígeno, en fase gaseosa en presencia de amoníaco y vapor de agua, y

* procesos de obtención de ácido metacrílico por reacción de oxidación de isobutano y/o isobutileno con oxígeno en fase gaseosa y en presencia de agua.

El método de incorporación del cobre en el catalizador y el contenido óptimo de cobre depende del método de preparación del catalizador y/o de la composición de los otros elementos.

El catalizador de la presente invención puede prepararse por métodos convencionales a partir de soluciones acuosas de los distintos elementos con las relaciones atómicas deseadas, y también empleando métodos hidrotermales (conteniendo dos o más elementos en la síntesis, especialmente conteniendo Mo y Te). La temperatura y tiempo de síntesis pueden ser determinantes. Así, la temperatura de síntesis se realiza, preferiblemente, entre 100 y 250°C y, más concretamente, entre 150 y 180°C. El tiempo de síntesis fue, preferiblemente, entre 6 y 500 horas, y más concretamente entre 24 y 200 horas.

Los principales elementos se pueden incorporar como sales, óxidos, hidróxidos, cloruros, o alcóxidos, puros o como mezclas de dos o más elementos:

Mo: ácido molíbdico, molibdato amónico, heptamolibdato amónico, óxido de molibdeno;

Te: ácido telúrico, óxido telurio, telurio metálico;

V: vanadato amónico, óxido de vanadio, sulfato de vanadilo, oxalato de vanadilo; cloruro de vanadilo;

Cu: nitrato de cobre, óxido de cobre, oxalato de cobre, sulfato de cobre;

5 Los elementos Nb, Ta, Sn, Se, W, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, Sb, Bi, tierra rara, alcalino o alcalinotérreo, también se pueden incorporar como sales, óxidos, hidróxidos, cloruros, o alcóxidos, oxalatos, puros o como mezclas de dos o más elementos, aunque preferiblemente se han incorporado como sales.

10 Una vez que se han mezclado los diferentes elementos (bien en disolución o por tratamiento hidrotermal), el sólido se seca y se calcina. El secado, se puede realizar por métodos convencionales en estufa, evaporación con agitación, evaporación en rotavapor, o secado a vacío. El
15 sólido seco se calcina en presencia de un gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno, helio, argón o mezclas. La calcinación puede llevarse a cabo haciendo pasar un flujo de gas inerte (con velocidades espaciales entre 1 y 400 h⁻¹) o en estático. La temperatura se sitúa preferiblemente
20 entre 250 y 1000°C y más preferiblemente entre 350 y 800°C. El tiempo de calcinación no es determinante, pero se prefiere entre 0,5 horas y 20 horas. La velocidad de calentamiento no es determinante, pero se prefiere entre 0,1°C/minuto y 10°C/minuto.

25 Aunque el catalizador se puede usar tal y como se describe en esta memoria, también podría ser utilizado soportándolo sobre un sólido tal como: sílice, alúmina, óxido de titanio o mezclas de estos, así como sobre carburo de silicio. En estos casos la fijación de los
30 diferentes elementos del catalizador sobre el soporte se puede realizar por métodos convencionales de impregnación (volumen de poro, exceso de disolución) o simplemente por precipitación sobre el soporte de una disolución que contiene los elementos activos.

35 Este catalizador es especialmente activo para la

oxidación selectiva y la amoxidación de alcanos y/o alquenos. Como alcanos se puede emplear propano y/o isobutano. Como olefinas propileno y/o isobutileno. Como agente oxidante, se puede emplear oxígeno puro, aire, 5 mezclas oxígeno-gas inerte (con diferente proporción de ambos) o aire enriquecido en oxígeno. En el proceso de oxidación, el agua puede, o no, ser incorporada en la alimentación aunque, generalmente, se observa un incremento de la selectividad a ácido acrílico cuando la 10 reacción se lleva a cabo en presencia de vapor de agua. El contenido de agua en la mezcla de reacción puede ser de 0 a 80%, y más preferiblemente entre 20 y 60%.

En el proceso de amoxidación se requiere, además de los gases descritos para la oxidación, la presencia de 15 amoníaco y agua. La concentración de amoníaco en la mezcla de reacción puede ser de 2 a 40%, pero preferiblemente entre 8 y 15 %.

Tanto el proceso de oxidación como el de amoxidación se puede llevar a cabo en un reactor de lecho fijo o en un 20 reactor de lecho fluidizado. La temperatura de reacción está comprendida entre 250 y 550°C, preferiblemente entre 300 y 480°C, y más preferiblemente entre 350 y 440°C. El tiempo de contacto, definido como la relación entre el volumen de catalizador y el caudal total de gases 25 alimentado, está comprendido entre 0,001 y 100 s. Aunque el tiempo de contacto depende del método de preparación y composición del catalizador empleado, en general es preferible entre 0,05 y 50, y más preferiblemente entre 0,1 y 25 s.

30 MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

A continuación, se describirán aspectos de la invención en base a unos ejemplos.

EJEMPLO 1: Preparación de un catalizador de oxidación a 35 partir de una disolución que contiene Mo-V-Te-Nb al que se ha añadido una sal de cobre

En 1960 ml de agua caliente a 80°C se disolvieron 120,0 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado, 23,80 g de metavanadato amónico, y 35,96 g de ácido telúrico, obteniéndose una disolución uniforme. Por otra parte y después de calentar a 40°C se preparó una disolución (535,2 g) de oxalato de niobio que contenía 80,96 milimoles de niobio y se añadió a la disolución anterior obteniéndose una disolución. El agua de esta disolución se eliminó evaporando con rotavapor a 50°C, obteniéndose un sólido. Este sólido se secó en una estufa a 110°C durante 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 600°C durante 2 h en ambiente de nitrógeno..

10,0 g del sólido calcinado se añaden a 10 ml de una disolución acuosa con 0,305 g de nitrato de cobre (II). El sólido resultante tras la evaporación del agua sobrante, con agitación a 80°C, se secó en una estufa a 110°C durante 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 600°C durante 1 h en ambiente de nitrógeno para obtener el catalizador. El catalizador presenta un difractograma de rayos-X como el mostrado en la figura 1.

EJEMPLO 2: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 1 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

6,0 g del catalizador descrito en el ejemplo 1 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción de oxidación se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 4 s. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

EJEMPLO 3: Preparación de un catalizador de oxidación a

partir de una disolución que contiene Mo-V-Te-Nb sin la incorporación de una sal de cobre

En 1960 ml de agua caliente a 80°C se disolvieron 120,0 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado, 23,80 g de metavanadato amónico, y 35,96 g de ácido telúrico, obteniéndose una disolución uniforme. Por otra parte y después de calentar a 40°C se preparó una disolución (535,2 g) de oxalato de niobio que contenía 80,96 milimoles de niobio y se añadió a la disolución anterior obteniéndose una disolución. El agua de esta disolución se eliminó evaporando con rotavapor a 50°C, obteniéndose un sólido. Este sólido se secó en una estufa a 110°C durante 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 600°C durante 2 h en ambiente de nitrógeno para obtener el catalizador. En la figura 2 se muestra el difractograma de rayos X de dicho catalizador.

EJEMPLO 4: En este ejemplo se presenta la utilización del catalizador descrito en el ejemplo comparativo 3 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

12,0 g del catalizador descrito en el ejemplo comparativo 1 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción de oxidación se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 9,6 s. Los resultados se muestran en la tabla 2. De los resultados obtenidos se muestra que la introducción de cobre en la composición del catalizador produce un aumento tanto de la conversión de propano como de la selectividad a ácido acrílico.

EJEMPLO 5: Preparación de un catalizador de oxidación similar al del ejemplo 1 al que se ha incorporado una

menor cantidad de cobre

En 1960 ml de agua caliente a 80°C se disolvieron 120,0 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado, 23,80 g de metavanadato amónico, y 35,96 g de ácido telúrico, obteniéndose una disolución uniforme. Por otra parte y después de calentar a 40°C se preparó una disolución (535,2 g) de oxalato de niobio que contenía 80,96 milimoles de niobio y se añadió a la disolución anterior obteniéndose una disolución. El agua de esta disolución se eliminó evaporando con rotavapor a 50°C, obteniéndose un sólido. Este sólido se secó en una estufa a 110°C durante 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 600°C durante 2 h en ambiente de nitrógeno.

10,0 g del sólido calcinado se suspenden en 10 ml de una disolución acuosa con 0,152 g de nitrato de cobre (II). Se evapora el agua con agitación a 800°C. El sólido resultante se secó en una estufa a 110°C durante 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 600°C durante 1 h en ambiente de nitrógeno para obtener el catalizador.

EJEMPLO 6: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 5 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

6,0 g del sólido calcinado descrito en el ejemplo 1 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción de oxidación se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 4 s. Los resultados se muestran en la tabla 2. De los resultados obtenidos se muestra que las propiedades de estos sistemas catalíticos dependen de la cantidad de cobre incorporado al catalizador.

EJEMPLO 7: Preparación de un catalizador de oxidación similar al del ejemplo 1 al que se ha incorporado una mayor cantidad de cobre

5 En 1960 ml de agua caliente a 80°C se disolvieron 120,0 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado, 23,80 g de metavanadato amónico, y 35,96 g de ácido telúrico, obteniéndose una disolución uniforme. Por otra parte y después de calentar a 40°C se preparó una disolución
10 (535,2 g) de oxalato de niobio que contenía 80,96 milimoles de niobio y se añadió a la disolución anterior obteniéndose una disolución. El agua de esta disolución se eliminó evaporando con rotavapor a 50°C, obteniéndose un sólido. Este sólido se secó en una estufa a 110°C durante
15 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 600°C durante 2 h en ambiente de nitrógeno.

 10,0 g del sólido obtenido del mismo modo que en el ejemplo 1 se mezclaron con 10,0 ml de una disolución
20 acuosa con 0,458 g de nitrato de cobre (II). El sólido resultante tras la evaporación del agua sobrante, con agitación a 80°C, se secó en una estufa a 110°C durante 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a
25 600°C durante 1 h en ambiente de nitrógeno para obtener el catalizador.

EJEMPLO 8: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 7 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

30 6,0 g del catalizador descrito en el ejemplo 5 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua
35 = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un

tiempo de contacto de 4 s. Los resultados se muestran en la tabla 2.

EJEMPLO 9: Preparación de un catalizador de oxidación basado en un óxido mixto de Mo-Te-V-Cu-O

Se disuelven 26,5 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado y 5,75 g de ácido telúrico en 195,0 g de agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico (solución acuosa 25%) hasta pH=7,5. Se agita la mezcla y se deja evaporar el agua. El sólido obtenido se seca a 80°C.

21,8 g de este sólido se suspenden en 155,0 g de agua a 80°C y se añade 7,25 g de sulfato de vanadilo y 9,05 g de ácido oxálico. Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 2 días. El contenido del autoclave se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 80 °C. El sólido obtenido se calcina, en corriente de nitrógeno, a 600 C durante 2 h.

10,0 g del sólido calcinado se incorporan a 10,0 ml de una disolución acuosa con 0,174 g de nitrato de cobre (II). Una vez evaporada el agua, el sólido resultante se secó en una estufa a 110°C durante 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 600°C durante 1 h en ambiente de nitrógeno para obtener el catalizador. En la figura 3 se muestra el difractograma de rayos X del catalizador.

EJEMPLO 10: Preparación de un catalizador de oxidación basado en un óxido mixto de Mo-Te-V-O que no contiene cobre

Se disuelven 26,5 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado y 5,75 g de ácido telúrico en 195,0 g de agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico

(solución acuosa 25%) hasta pH=7,5. Se agita la mezcla y se deja evaporar el agua. El sólido obtenido se seca a 80°C.

21,8 g de este sólido se suspenden en 155,0 g de agua a 80°C y se añade 7,25 g de sulfato de vanadilo y 9,05 g de ácido oxálico. Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 2 días. El contenido del autoclave se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 80 °C. El sólido obtenido se calcina, en corriente de nitrógeno, a 600°C durante 2 h para obtener el catalizador. En la figura 4 se muestra el difractograma de rayos X del catalizador.

EJEMPLO 11: Utilización del catalizador de oxidación descrito en el ejemplo 9 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

4,0 g del catalizador descrito en el ejemplo 9 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 1,6 s. Los resultados se muestran en la tabla 3.

25

EJEMPLO 12: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 10 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

4,0 g del catalizador descrito en el ejemplo 10 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 1,6 s. Los resultados se muestran en la tabla 3.

35

EJEMPLO 13: Preparación de un catalizador de oxidación basado en un óxido mixto de Mo-Te-V-Nb-Cu-O

Se disuelve 26,5 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado y 5,75 g de ácido telúrico en 195,0 g de agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico (solución acuosa 25%) hasta pH=7,5. Se evapora el agua y el sólido resultante se seca en estufa a 90°C, obteniéndose el sólido MT.

30,0 g del sólido MT se suspenden en 213,30 g de agua a 80°C y se añade 9,01 g de sulfato de vanadilo y 10,39 g de oxalato de niobio (V). Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 2 días. El contenido del autoclave se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 80 °C. El sólido obtenido se calcina a 600°C durante 2 h en corriente de nitrógeno.

10,0 g del sólido calcinado se suspenden en 10,0 ml de una disolución acuosa con 0,080 g de nitrato de cobre (II). Una vez evaporada el agua, el sólido resultante se secó en una estufa a 110°C durante 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 600°C durante 1 h en ambiente de nitrógeno para obtener el catalizador. En la figura 5 se muestra el difractograma de rayos X del catalizador.

EJEMPLO 14: Preparación de un catalizador de oxidación basado en un óxido mixto de Mo-Te-V-Nb-O al que no se ha incorporado cobre

Se disuelve 26,5 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado y 5,75 g de ácido telúrico en 195,0 g de agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico (solución acuosa 25%) hasta pH=7,5. En la disolución obtenida, se evapora el agua, con agitación, a 80°C. El

sólido resultante se seca en estufa a 90°C, obteniéndose el sólido MT.

30,0 g del sólido MT se suspenden en 213,30 g de agua a 80°C y se añade 9,01 g de sulfato de vanadilo y 10,39 g de oxalato de niobio (V). Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 2 días. El contenido del autoclave se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 80 °C. El sólido obtenido se calcina a 600°C durante 2 h en corriente de nitrógeno para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la figura 6.

EJEMPLO 15: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 13 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

2,5 g del sólido calcinado preparado en el ejemplo 13 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 1,6 s. Los resultados se muestran en la tabla 3.

25

EJEMPLO 16: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo comparativo 14 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

2,5 g del sólido calcinado preparado en el ejemplo 14 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 1,6 s. Los resultados se muestran en la tabla 3. De los resultados obtenidos se muestra que la

incorporación del cobre al catalizador aumenta tanto la conversión de propano como la selectividad a ácido acrílico.

5 **EJEMPLO 17: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 13 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico con diferentes condiciones de reacción**

2,5 g del catalizador descrito en el ejemplo 10 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La
10 reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano:oxígeno:helio:agua = 3,75:11,25:47,5:30, a una temperatura de reacción de 400°C y un tiempo de contacto de 3,75 s. Los resultados se muestran en la tabla 3.

15

EJEMPLO 18: Preparación de un catalizador de oxidación similar al ejemplo 13 al que se ha añadido una menor cantidad de cobre

Se disuelve 26,5 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado y 5,75 g de ácido telúrico en 195,0 g de
20 agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico (solución acuosa 25%) hasta pH=7,5. Se evapora el agua y el sólido resultante se seca en estufa a 90°C, obteniéndose el sólido MT.

25

30,0 g del sólido MT se suspenden en 213,30 g de agua a 80°C y se añade 9,01 g de sulfato de vanadilo y 10,39 g de oxalato de niobio (V). Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 2
30 días. El contenido del autoclave se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 80 °C. El sólido obtenido se calcina a 600°C durante 2 h en corriente de nitrógeno.

10,0 g del sólido calcinado se incorporan a 10,0 ml de una disolución acuosa con 0,040 g de nitrato de cobre
35 (II). Una vez evaporada el agua, el sólido resultante se

secó en una estufa a 110°C durante 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 600°C durante 1 h en ambiente de nitrógeno para obtener el catalizador.

5

EJEMPLO 19: Utilización del catalizador de oxidación descrito en el ejemplo 18 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

2,5 g del catalizador descrito en el ejemplo 18 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 1,6 s. Los resultados se muestran en la tabla 3.

15

EJEMPLO 20: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 18 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico en diferentes condiciones de reacción

2,5 g del catalizador del ejemplo 18 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 3:9:38:50, a una temperatura de reacción de 390°C y un tiempo de contacto de 4 s. Los resultados se muestran en la tabla 3.

25

EJEMPLO 21: Preparación de un catalizador de oxidación similar a los descritos en los ejemplos 13 y 18 pero con mayor cantidad de cobre

Se disuelve 26,5 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado y 5,75 g de ácido telúrico en 195,0 g de agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico (solución acuosa 25%) hasta pH=7,5. Se evapora el agua y el sólido resultante se seca en estufa a 90°C, obteniéndose el sólido MT.

35

30,0 g del sólido MT se suspenden en 213,30 g de agua a 80°C y se añade 9,01 g de sulfato de vanadilo y 10,39 g de oxalato de niobio (V). Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 2 días. El contenido del autoclave se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 80 °C. El sólido obtenido se calcina a 600°C durante 2h en corriente de nitrógeno.

10,0 g del sólido calcinado se incorporan a 10,0 ml de una disolución acuosa con 0,161 g de nitrato de cobre (II). Una vez evaporada el agua, el sólido resultante se secó en una estufa a 110°C durante 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 600°C durante 1 h en ambiente de nitrógeno para obtener el catalizador.

EJEMPLO 22: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 15 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

2,5 g del catalizador preparado de acuerdo con el ejemplo 15 se introducen en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 1,6 s. Los resultados se muestran en la tabla 3. Los resultados obtenidos muestran que las propiedades catalíticas de estos catalizadores dependen del contenido de cobre en el catalizador.

EJEMPLO 23: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 15 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico con diferentes condiciones de reacción

2,5 g del catalizador preparado de acuerdo con el ejemplo 15 se introducen en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una

mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 3:9:38:50, a una temperatura de reacción de 390°C y un tiempo de contacto de 4,0 s. Los resultados se muestran en la tabla 3.

5

EJEMPLO 24: Preparación de un catalizador de oxidación similar al del ejemplo 13 con una relación Mo:V menor

Se disuelven 31,80 g de heptamolibdato, amónico tetrahidratado y 6,90 g de ácido telúrico en 234,0 g de
10 agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico (solución acuosa 25%) hasta pH=7,5. Se evapora el agua en rotavapor a 80°C, obteniéndose un sólido blanco.

30,0 g de éste sólido se suspenden en 213,3 de agua a 80°C y se añade 29,9 g de sulfato de vanadilo y 15,6 g de
15 oxalato de niobio (V). Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 2 días. El contenido del autoclave se filtra, lava con agua destilada y seca a 80 °C. El sólido obtenido se calcina
20 durante 2 h a 600°C en corriente de nitrógeno.

14,0 g del sólido calcinado del ejemplo 11 se suspenden en 14,0 ml de una disolución acuosa con 0,190 g de nitrato de cobre (II). Una vez evaporada el agua, el sólido resultante se secó en una estufa a 110°C durante 24
25 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 600°C durante 1 h en ambiente de nitrógeno para obtener el catalizador.

EJEMPLO 25: Preparación de un catalizador de oxidación similar al del ejemplo 24 pero sin incorporar cobre

Se disuelven 31,80 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado y 6,90 g de ácido telúrico en 234,0 g de
35 agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico (solución acuosa 25%) hasta pH=7,5. Se evapora el agua en

rotavapor a 80°C, obteniéndose un sólido blanco.

30,0 g de éste sólido se suspenden en 213,3 de agua a 80°C y se añade 29,9 g de sulfato de vanadilo y 15,6 g de oxalato de niobio (V). Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 2 días. El contenido del autoclave se filtra, lava con agua destilada y seca a 80 °C. El sólido obtenido se calcina durante 2 h a 600°C en corriente de nitrógeno para obtener el catalizador.

EJEMPLO 26: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 24 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

2,0 g del sólido calcinado se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto 1,6 s. Los resultados se muestran en la tabla 4.

EJEMPLO 27: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo comparativo 25 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

2,0 g del sólido calcinado se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto 1,6 s. Los resultados se muestran en la tabla 4.

EJEMPLO 28: Preparación, en condiciones hidrotermales, de un catalizador de oxidación basado en un óxido mixto de Mo-Te-V-Nb-Cu-O

Se disuelven 20,00 g de heptamolibdato amónico

tetrahidratado, 4,34 g de ácido telúrico y 9,12 g de nitrato de cobre (II) en 180 ml de agua a 80°C. La mezcla se agita y, posteriormente, se deja evaporar el agua. El sólido obtenido se seca a 100°C.

5 16,24 g de este sólido se suspenden en 106,65 g de agua a 80°C y se añade 4,51 g de sulfato de vanadilo y 5,19 g de oxalato de niobio (V). Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático,
10 durante 2 días. El contenido del autoclave se filtra, lava con agua destilada y seca a 80 °C. El sólido obtenido se calcina 2 h a 600°C en corriente de nitrógeno para obtener el catalizador. En la figura 7 se muestra el difractograma de rayos X del catalizador.

15

EJEMPLO 29: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 28 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

20 2,0 g de este sólido se introdujo en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 1,6 s. Los resultados se muestran en la tabla 4.

25

EJEMPLO 30: Preparación, en condiciones hidrotermales, de un catalizador de oxidación similar al ejemplo 28 con una relación Mo:Cu mayor

30 Se disuelven 10,00 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado, 2,17 g de ácido telúrico y 4,56 g de nitrato de cobre (II) en 90 ml de agua a 80°C. La mezcla se deja evaporar en agitación a 80°C. El sólido obtenido se seca a 100°C durante 16 h. Se obtiene un sólido de color verde turquesa que denominamos sólido A.

35 Se disuelve 10,60 g de heptamolibdato amónico

tetrahidratado y 2,30 g de ácido telúrico en 78,00 g de agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico (solución acuosa 25%) hasta alcanzar un pH de 7,5, se agita durante 1 hora y se deja evaporar, en agitación, a 80°C. El sólido obtenido se seca a 80°C durante 16 h. obteniéndose un sólido de color blanco al que se denominará sólido B.

2,72 g del sólido A y 12,56 g del sólido B se suspenden en 106,65 g de agua a 80°C y se añade 4,91 g de sulfato de vanadilo y 5,19 g de oxalato de niobio (V). Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 2 días. El contenido del autoclave se filtra, lava con agua destilada y seca a 80 °C. El sólido obtenido se calcina 2 h a 600°C en corriente de nitrógeno. El compuesto calcinado presenta una estequiometría $\text{Mo}_{1,0}\text{Te}_{0,17}\text{V}_{0,3}\text{Nb}_{0,12}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_n$ con un difractograma de rayos-X como el que se muestra en la figura 8.

EJEMPLO 31: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 30 para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

2,0 g de este sólido se introdujo en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propano: oxígeno: helio: agua = 4:8:58:30, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 1,6 s. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

EJEMPLO 32: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 13 para la oxidación selectiva de propileno a ácido acrílico

1,5 g del catalizador descrito en el ejemplo 13 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de

gases, con relación molar de propileno: oxígeno: helio: agua = 2:8:80:10, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 0,1 s. Los resultados se muestran en la tabla 4.

5

EJEMPLO 33: Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 14 para la oxidación selectiva de propileno a ácido acrílico

1,5 g del catalizador del ejemplo 14 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propileno: oxígeno: helio: agua = 2:8:80:10, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 0,2 s. Los resultados se muestran en la tabla 5.

15

EJEMPLO 34: Utilización del catalizador empleado en el ejemplo 32 para la oxidación selectiva de propileno a ácido acrílico al que se han modificado las condiciones de reacción

20

2,5 g del catalizador del ejemplo 13 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de propileno: oxígeno: helio: agua = 2:8:80:10, a una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 0,8 s. Los resultados se muestran en la tabla 5.

25

Tabla 2. Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico.

Ejemplo	Relación molar Mo/Te/V/Nb	% de Cu	Temperatura, °C	Conversión de propano a (%)	Selectividad a propileno a (%)	Selectividad a AA (%) ¹	Rendimiento a AA (%) ¹
Ejemplo 2	1/0,23/0,3/0,12	1,6	380	23,7	8,5	42,0	10,0
Ejemplo 4	1/0,23/0,3/0,12	0	380	25,4	7,5	25,3	6,4
Ejemplo 6	1/0,23/0,3/0,12	0,8	380	22,0	10,5	26,9	5,9
Ejemplo 8	1/0,23/0,3/0,12	2,4	380	20,3	11,0	14,9	3,0

1) AA= ácido acrílico

1470 003 1 13

Tabla 3. Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico.

Ejemplo	Relación Mo/Te/V/Nb	% de Cu	Temperatura, °C	Conversión de propano (%)	Selectividad a propileno (%)	Selectividad a AA (%) ¹	Rendimiento a AA (%) ¹
Ejemplo 11	1/0,17/0,30/0	0,9	380	33,6	5,8	20,3	6,8
Ejemplo 12	1/0,17/0,30/0	0	380	32,1	5,5	13,4	4,3
Ejemplo 15	1/0,17/0,30/0,12	0,50	380	36,8	5,3	68,6	25,2
Ejemplo 16	1/0,17/0,30/0,12	0	380	38,5	5,2	34,0	13,1
Ejemplo 17	1/0,17/0,30/0,12	0,50	400	71,1 ¹	1,3	54,6	38,8
Ejemplo 19	1/0,17/0,30/0,12	0,25	380	31,3	7,9	64,0	20,0
Ejemplo 20	1/0,17/0,30/0,12	0,25	390	70,8 ¹	1,6	45,9	32,5
Ejemplo 22	1/0,17/0,30/0,12	1,0	380	37,9	5,9	65,1	24,7
Ejemplo 23	1/0,17/0,30/0,12	1,0	390	65,3 ¹	2,5	50,3	32,8

1) AA= ácido acrílico

11/03/2003 13:13

Tabla 4. Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico.

Ejemplo	Relación molar Mo/Te/V/Nb	% de Cu	Temperatura, °C	Conversión de propano a (%)	Selectividad propano a (%)	Selectividad a AA (%) ¹	Rendimiento a AA (%) ¹
Ejemplo 26	1/0,17/0,7/0,12	0,7	380	44,9	3,4	50,8	22,8
Ejemplo 27	1/0,17/0,7/0,12	0	380	49,4	4,2	35,2	17,4
Ejemplo 29	1/0,17/0,3/0,12	17,2	380	0	-	-	-
Ejemplo 31	1/0,17/0,3/0,12	3,0	380	21,4	11,4	18,0	3,9

1) AA= ácido acrílico

11/03/2008 14:03

Tabla 5. Oxidación selectiva de propileno a ácido acrílico.

Ejemplo	Relación molar Mo/TeV/Nb	% de Cu	Temperatura, °C	Conversión de propileno (%)	Selectividad a AA (%) ¹	Rendimiento a AA (%) ¹
Ejemplo 32	1/0,17/0,30/0,12	0,5	380	38,6	83,2	32,1
Ejemplo 33	1/0,17/0,30/0,12	0	380	43,2	71,9	31,1
Ejemplo 34	1/0,17/0,30/0,12	0,5	380	97,2	78,1	75,3

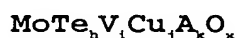
1) AA= ácido acrílico

2020-0005-1-03

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para la oxidación selectiva y la amoxidación de alcanos y/o alquenos, particularmente en procesos de obtención de ácido acrílico, acrilonitrilo y derivados de los mismos, que comprende Mo, Te, V y al menos otro componente A seleccionado entre Nb, Ta, Sn, Se, W, Ti, Fe, Co, Ni, Cr y una tierra rara, caracterizado porque comprende además Cu, porque al menos Mo, Te, V y Cu están presentes en forma de al menos un óxido y porque, en forma calcinada, presenta un difractograma de rayos X con cinco líneas de difracción intensas correspondientes a ángulos 2θ de difracción de $22,1 \pm 0,4$; $27,1 \pm 0,4$; $28,1 \pm 0,4$; $36,0 \pm 0,4$ y $45,1 \pm 0,4$.

2. Un catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque tiene la fórmula empírica:



en la que h, i, j, k son valores comprendidos entre 0,001 y 4,0 y x depende del estado de oxidación o valencia de los elementos Mo, Te, V, Cu y A.

3. Un catalizador según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque

h e i están comprendidos entre 0,01 y 3,
la relación i/h está comprendida entre 0,3 y 1, y
j y k están comprendidos entre 0,001 y 2.

4. Un catalizador según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado porque A es Nb o Ta, y

h e i están comprendidos entre 0,02 y 2,
la relación i/h está comprendida entre 0,3 y 1,
j está comprendido entre 0,001 y 0,5 y
k está comprendido entre 0,001 y 2.

5. Un catalizador según una cualquiera de las

reivindicaciones precedentes, caracterizado porque presenta un difractograma de rayos X correspondiente a

5	Angulo 2θ de	Espaciado medio	Intensidad
	difracción (± 0,4)	(Å)	relativa
	22,1	4,02	100
	27,1	3,29	20-120
	28,1	3,17	20-120
10	36,0	2,49	10-50
	45,1	2,01	10-60

6. Un catalizador de oxidación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque es un óxido mixto calcinado.

7. Un catalizador de oxidación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque es un óxido mixto soportado en un sólido.

8. Un catalizador de oxidación según la reivindicación 8, caracterizado porque el sólido está seleccionado entre sílice, alúmina, óxido de titanio y mezclas de los mismos.

9. Un catalizador según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque el sólido es sílice contenida en una proporción de 20 a 70% en peso del peso total de catalizador.

10. Un catalizador de oxidación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque es un óxido mixto soportado en un carburo de silicio.

11. Uso de un catalizador según una cualquiera de las

reivindicaciones precedentes, en procesos de oxidación selectiva de propano en fase gaseosa en presencia de vapor de agua para la obtención de acroleína y/o ácido acrílico.

- 5 12. Uso de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en procesos de obtención de acroleína y/o de ácido acrílico por reacción de propileno y oxígeno en fase gaseosa en presencia de agua.
- 10 13. Uso de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en procesos de obtención de acrilonitrilo por reacción de propano y/o propileno, y oxígeno, en fase gaseosa en presencia de amoníaco y vapor de agua.
- 15 14. Uso de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en procesos de obtención de metacroleína y ácido metacrílico por reacción de oxidación de isobutano y/o isopropileno con oxígeno en fase gaseosa y
- 20 en presencia de agua

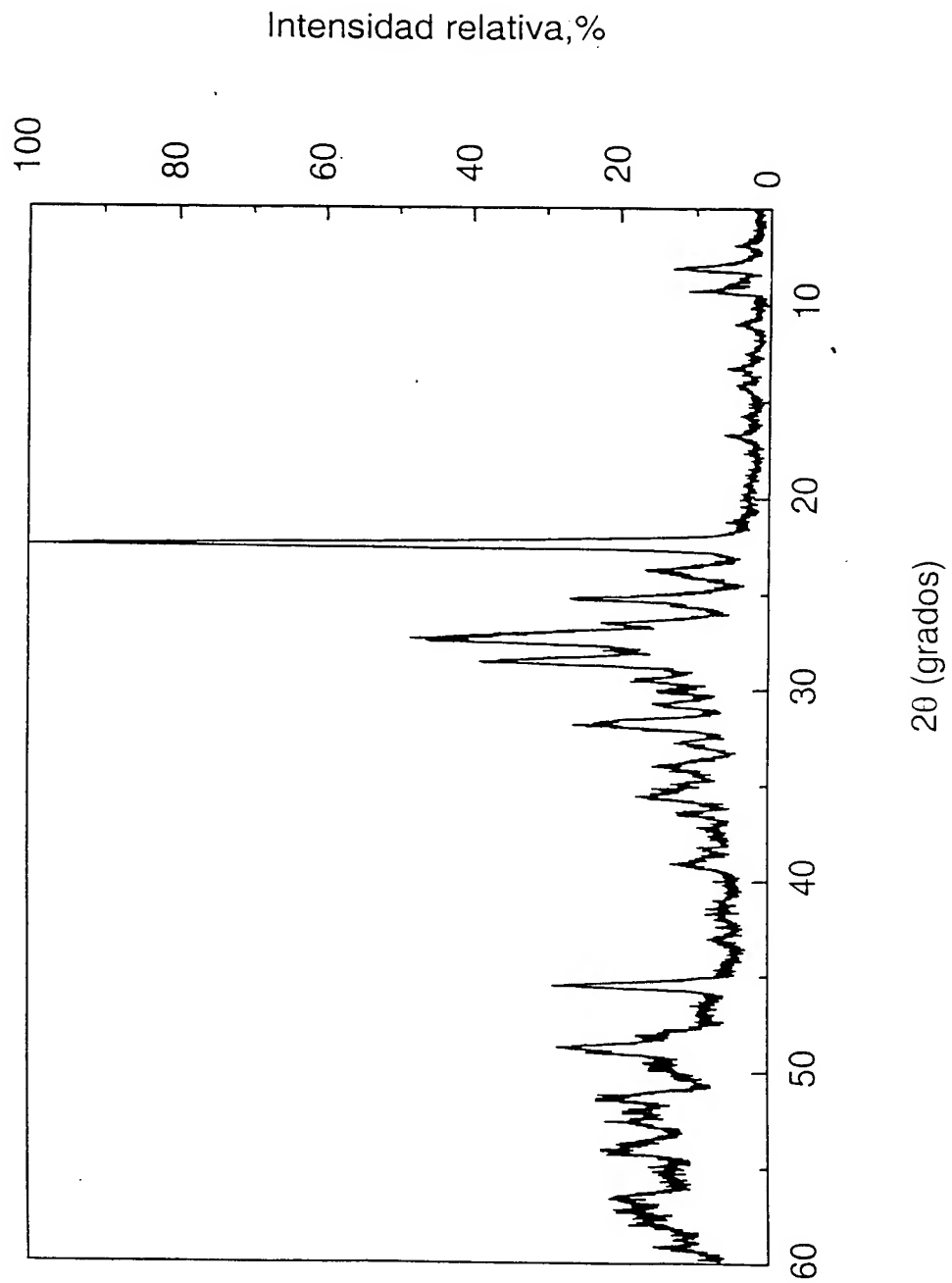


Fig. 1

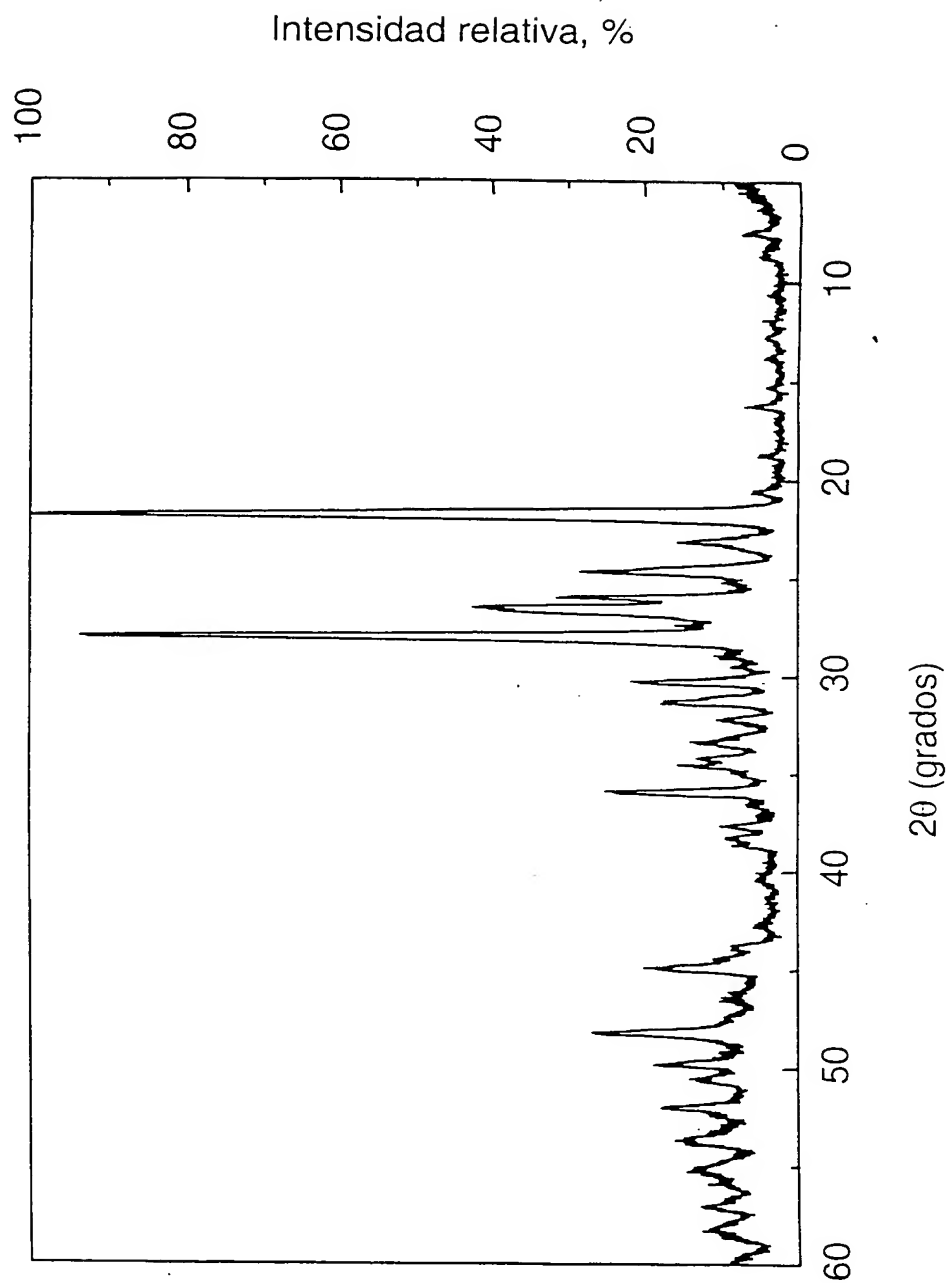
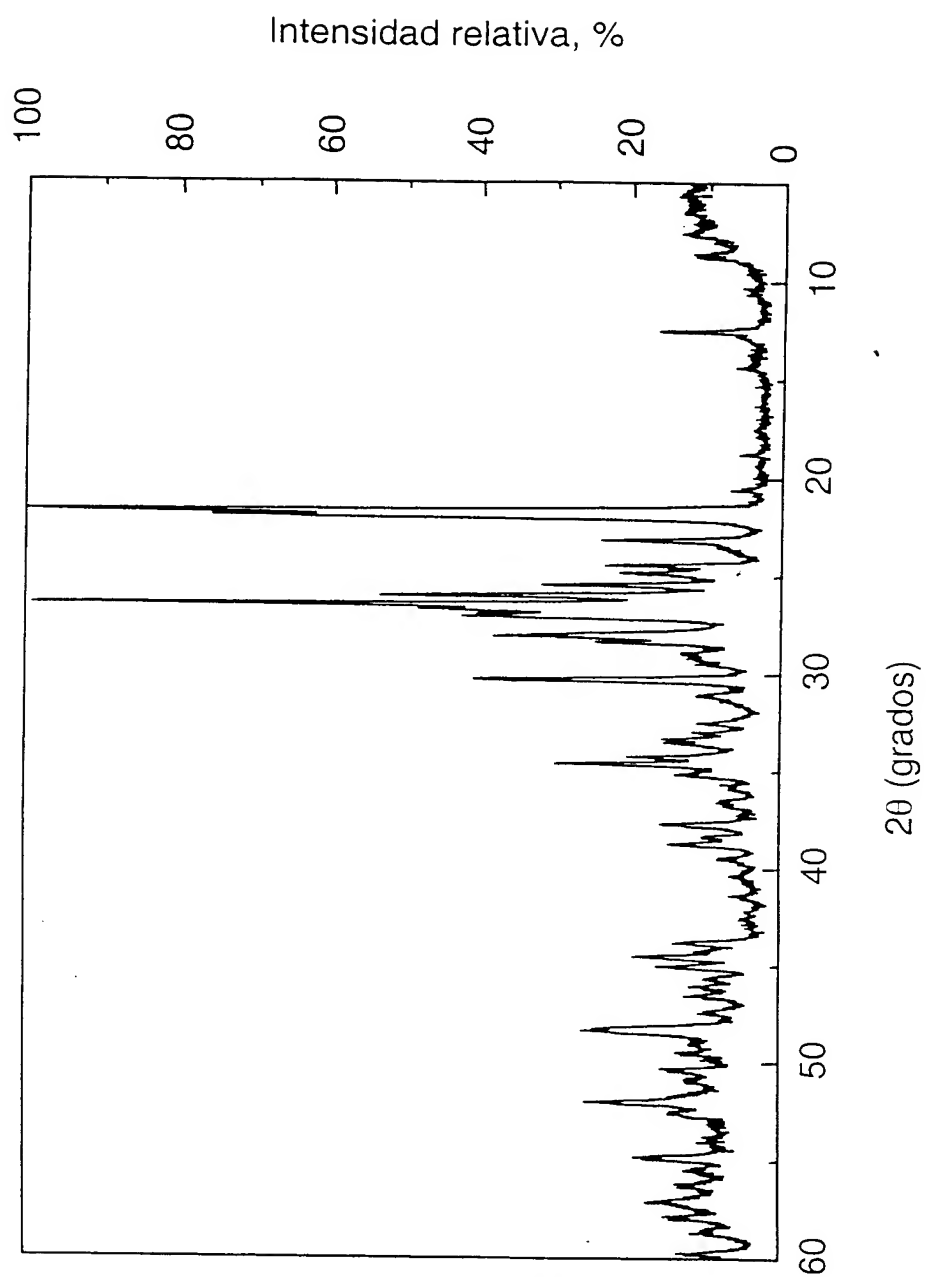


Fig. 2

1999 0003 14 13



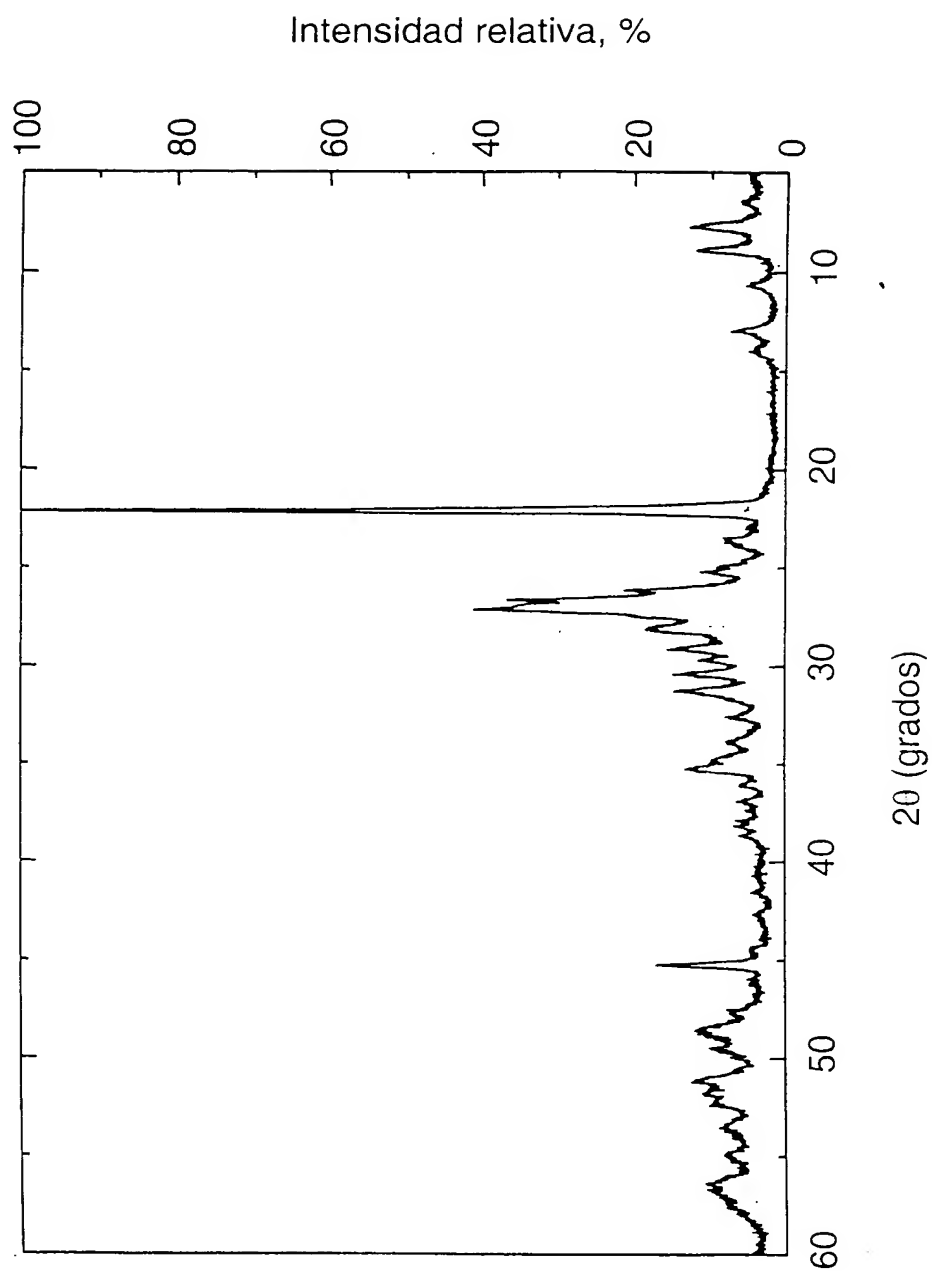


Fig. 4

2000 1003 L 13

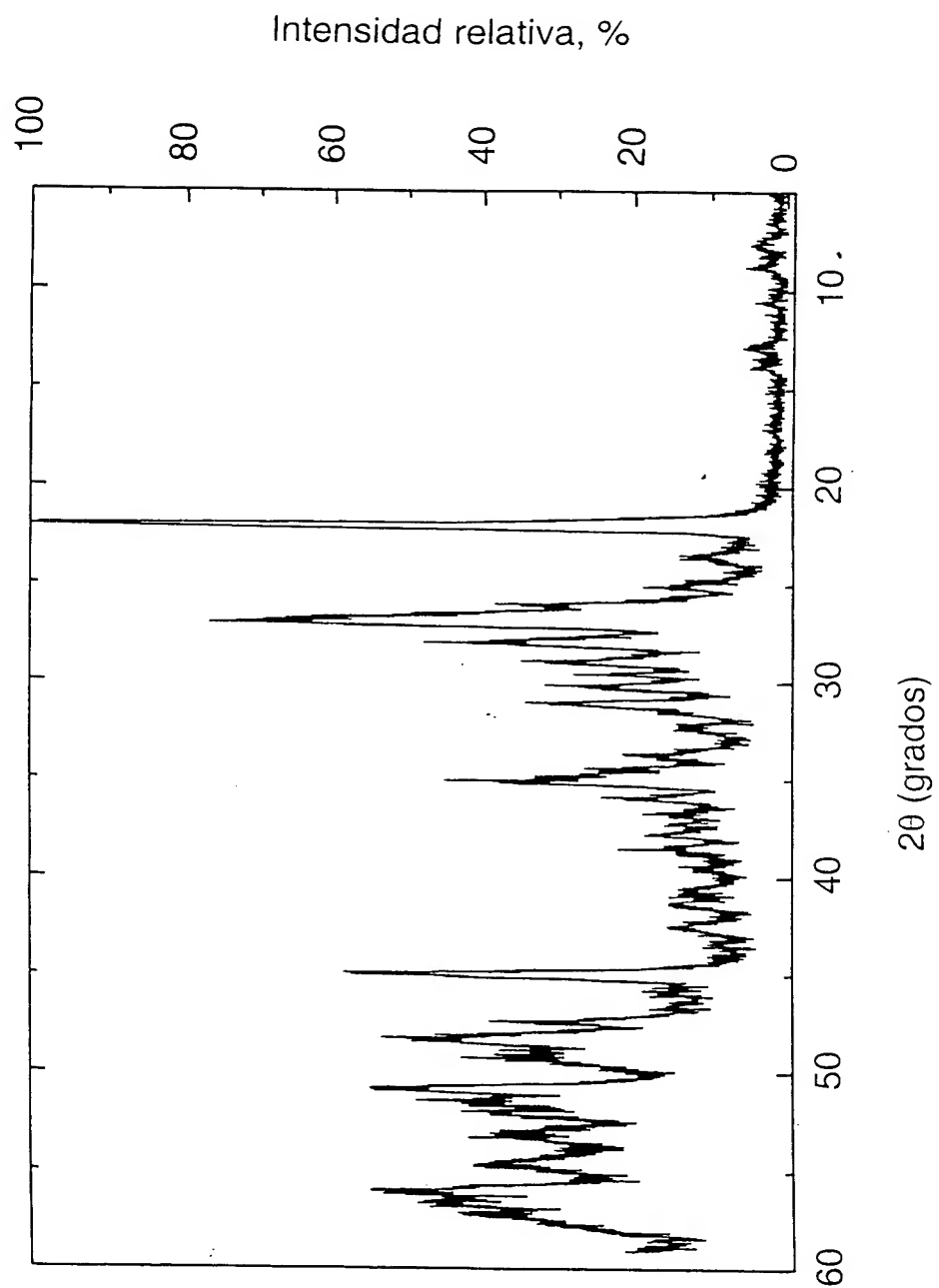


Fig. 5

1439 003 1 13



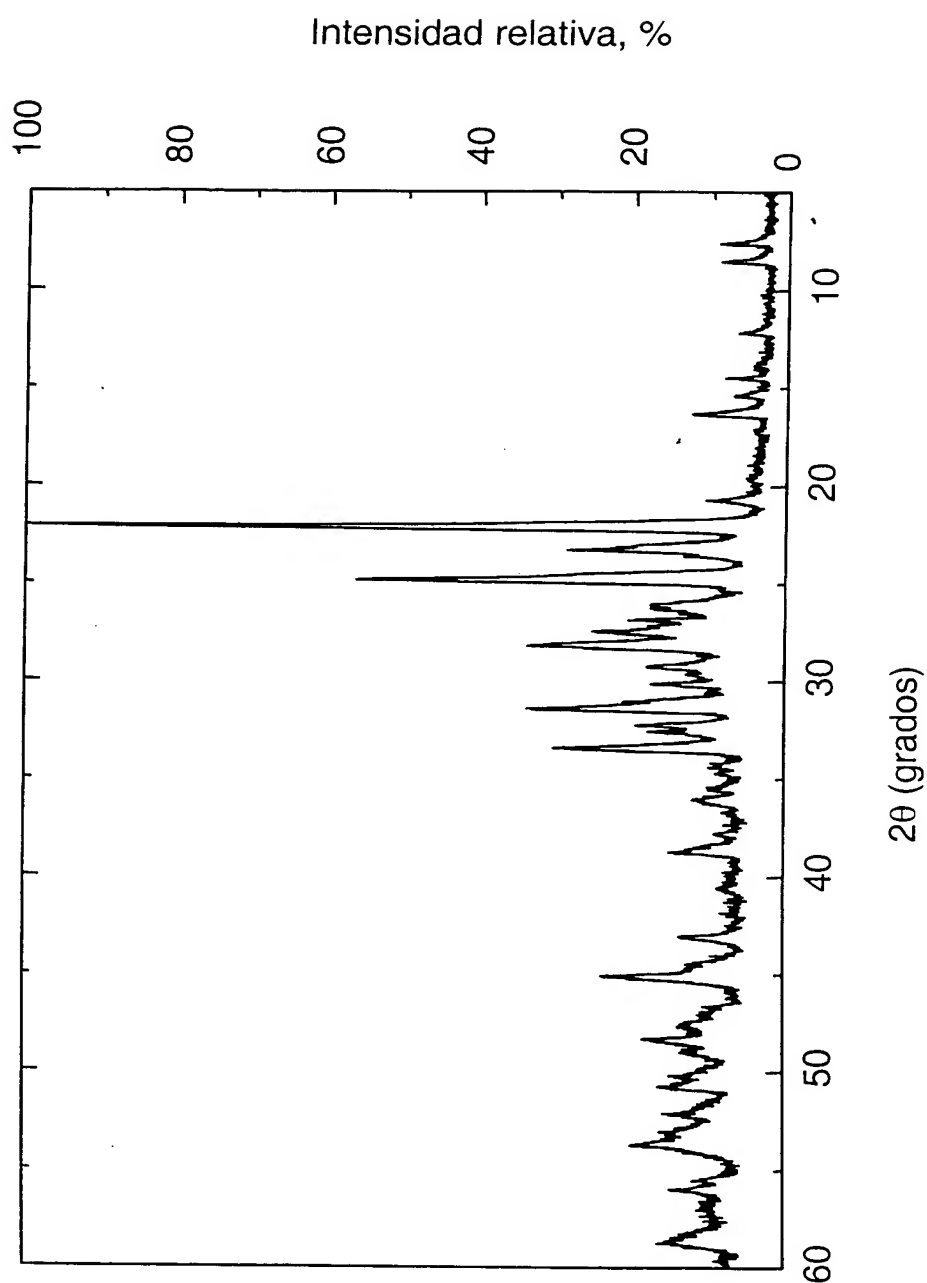


Fig. 7

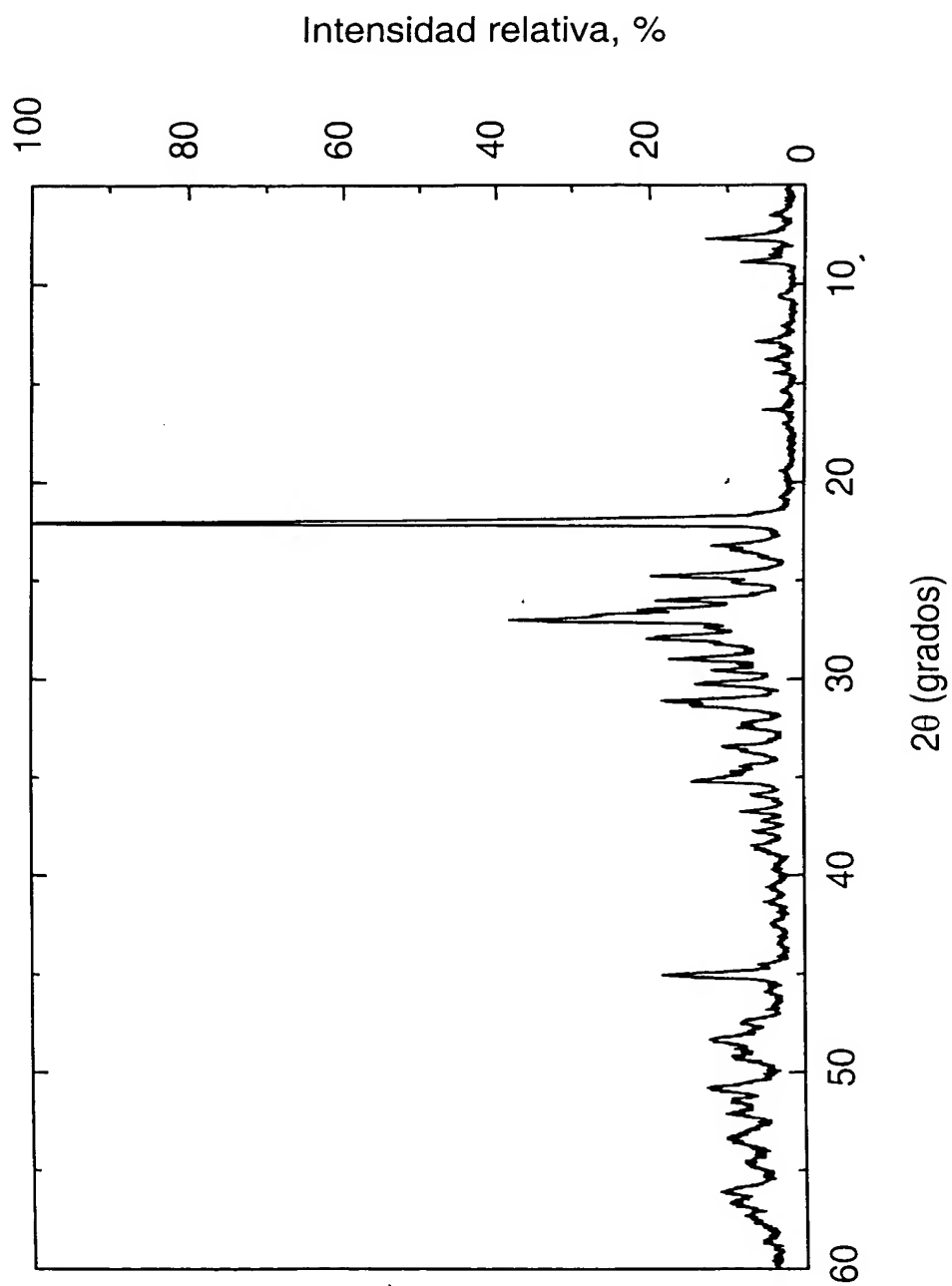


Fig. 8

1438 131413

THIS PAGE BLANK (USPTO)

